

(Translation)

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



#2

This is to certify that the annexed is a true copy of
the following application as filed with this Office.

Date of Application: May 28, 1999

Application Number: Japanese Patent Application
No. 1999-149718

Applicant(s): SUZUKI LATEX INDUSTRY CO., LTD.

November 16, 2001

Commissioner,
Patent Office

Kozo OIKAWA (seal)

Certificate No. 2001-3100866

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

J1017 U.S. P.
09/997467
11/28/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

42

出願年月日

Date of Application:

1999年 5月28日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第149718号

出願人

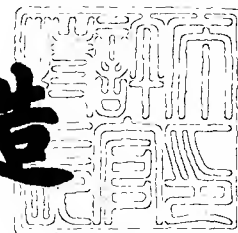
Applicant(s):

株式会社鈴木ラテックス

2001年11月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3100866

【書類名】 特許願

【整理番号】 NA-LA-K001

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県四街道市美しが丘 2 - 8 - 7

 【氏名】 小出 一雄

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県佐倉市染井野 5 - 1 4 - 1 1

 【氏名】 鈴木 孝之

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県船橋市海神 5 - 1 - 1 2

 【氏名】 鈴木 孝尚

【特許出願人】

 【識別番号】 592003946

 【住所又は居所】 千葉県船橋市海神 5 - 1 - 1 2

 【氏名又は名称】 株式会社 鈴木ラテックス

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 078674

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非粘着性エマルジョン・ラテックス製品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 製品の片面または両面に三価以上の一種又は二種以上の金属元素化合物のラテックス架橋層を有することを特徴とする非粘着性エマルジョン・ラテックス製品。

【請求項 2】 三価以上の金属元素がアルミニウム、チタニウム、又はジルコニウムであることを特徴とする請求項 1 記載の非粘着性エマルジョン・ラテックス製品。

【請求項 3】 エマルジョン・ラテックスが NBR、CR、SBR または MBR であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の非粘着性エマルジョン・ラテックス製品。

【請求項 4】 エマルジョン・ラテックスがカルボキシル基を有することを特徴とする請求項 1、請求項 2 または請求項 3 記載の非粘着性エマルジョン・ラテックス製品。

【請求項 5】 非粘着性ラテックス製品が浸漬製品であることを特徴とする請求項 1、請求項 2、請求項 3 または請求項 4 記載の非粘着性エマルジョン・ラテックス製品。

【請求項 6】 請求項 5 記載の浸漬製品が指サック、手袋、風船またはコンドームであることを特徴とする非粘着性エマルジョン・ラテックス製品。

【請求項 7】 三価以上の一種又は二種以上の金属元素化合物溶液にエマルジョン・ラテックス製品の片面または両面を接触せしめ、該金属元素化合物をラテックス表面に架橋せしめることを特徴とする請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4、請求項 5 または請求項 6 記載の非粘着性エマルジョン・ラテックス製品の製造方法。

【請求項 8】 三価以上の金属元素化合物がアルミニウム化合物、チタニウム化合物、又はジルコニウム化合物であることを特徴とする請求項 7 記載の非粘着性エマルジョン・ラテックス製品の製造方法。

【請求項 9】 一価または二価の多価金属化合物外部凝固剤を使用するエ

マルジョン・ラテックス浸漬製品の製造方法において、前記多価金属化合物外部凝固剤に三価以上の一種又は二種以上の金属元素化合物外部架橋剤を混合・溶解して使用することを特徴とする非粘着性エマルジョン・ラテックス浸漬製品の製造方法。

【請求項 1 0】 成型型に予め三価以上の一種又は二種以上の金属元素化合物外部架橋剤を浸漬付着した後、更に一価または二価の多価金属化合物外部凝固剤を浸漬付着し、しかる後、エマルジョン・ラテックス中に浸漬することを特徴とする非粘着性エマルジョン・ラテックス浸漬製品の製造方法。

【請求項 1 1】 成型型に三価以上の一種又は二種以上の金属元素化合物外部架橋剤を浸漬付着してラテックス架橋膜を形成した後、更に一価又は二価の外部凝固液に浸漬し、しかる後、エマルジョン・ラテックス中に再度浸漬することを特徴とする非粘着性エマルジョン・ラテックス浸漬製品の製造方法。

【請求項 1 2】 三価以上の金属元素化合物がアルミニウム化合物、チタニウム化合物又はジルコニウム化合物であることを特徴とする請求項 9、請求項 1 0 または請求項 1 1 記載の非粘着性エマルジョン・ラテックス浸漬製品の製造方法。

【請求項 1 3】 三価以上の一種又は二種以上の金属元素の水またはアルコール難溶性または不溶性化合物を担体とし、一価又は二価の多価金属化合物外部凝固剤を成型型に浸漬付着し、しかる後、ラテックス中に浸漬することを特徴とする非粘着性エマルジョン・ラテックス浸漬製品の製造方法。

【請求項 1 4】 三価以上の一種又は二種以上の金属元素の水またはアルコール難溶性または不溶性化合物が該金属元素の酸化物、水酸化物、または金属酸塩であることを特徴とする請求項 1 3 記載の非粘着性エマルジョン・ラテックス浸漬製品の製造方法。

【請求項 1 5】 三価以上の金属元素がアルミニウム、チタニウム、又はジルコニウムであることを特徴とする請求項 1 3 または請求項 1 4 記載の非粘着性エマルジョン・ラテックス浸漬製品の製造方法。

【請求項 1 6】 請求項 6 記載の指サックが成型型から離型前に機械的に口元から巻き上げられた形状であることを特徴とする非粘着性指サック。

【請求項 1 7】 指サックが口巻きを有することを特徴とする請求項 6 又は請求項 1 6 記載の非粘着性指サック。

【請求項 1 8】 浸漬の際、上部に粘着部分を設け、しかる後巻き上げることとを特徴とする請求項 1 6 記載の非粘着性指サックの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【 0 0 0 2 】

【産業上の利用分野】

本発明は、新規な非粘着性エマルジョン・ラテックス製品及び該製品の新規な製造方法に関する。

【 0 0 0 3 】

【従来の技術】

ラテックス製品、たとえば風船、手袋、指サック、コンドームなどの浸漬製品、ゴム糸、ゴム管などの押出し製品、気球、玩具などの注型製品、ゴム・シート、ホース、引布などの全ゴム製品やゴム表面を有する製品は製品の表面が粘着性を有する場合が多く、製品の加工性を損なったり、不良品を生じたりする。さらには、望ましい製品形状を有する製品を製造できないなどの欠点を有する。

【 0 0 0 4 】

従来、かかる欠点を克服するために、粘着防止剤が使用されているが、粘着防止剤としては一般には粉末状のものが使用されており、打ち粉と称されている。打ち粉としては、例えば、マイカ、タルク、炭酸カルシウム、ホワイト・カーボンなどが一般的である。

【 0 0 0 5 】

しかし、打ち粉はラテックス製品が接触するものに転移し、そのものが精密分野に属する製品である場合には様々なトラブルの原因となる。また、ラテックス製品の外観を損なう。そこで、粉つけ以外の粘着性防止法として、後塩素化処理が一般的に採用されている。この方法は、製品表面に薄い塩化ゴムの層をつくり、粘着性とブルーミングを防止する方法で、現在かなり広く行われている。しかし、塩化度が過ぎると、着色したり、表面が脆化して亀裂が入ったり、耐熱性が

低下したりする。また、接触した金属を腐食する心配もある。更に何よりも、環境上好ましくないと使用を躊躇するユーザーが多い。

【0006】

そこで、近年において、ラテックス製品の表面にポリマーをコートした製品が開発され、この製品を大規模に生産するとの報道もある。

【0007】

このように、エマルジョン・ラテックス製品の粘着性を防止する方法は、製品の製造及び用途の両面において重要な技術であるが、従来、簡便で効果的な方法は開発されていなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記した技術の現状に鑑み、ノン・パウダーで非粘着性の新規なエマルジョン・ラテックス製品及び該製品の新規な製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、エマルジョン・ラテックス製品の表面が金属元素化合物で十分に架橋されていないと、表面の粘着性が強いことを見いだした。更に、一価または二価の金属元素化合物で十分に架橋しても、加熱するとラテックス製品の表面同士が付着し、非粘着性が不十分であることを見いだした。

【0010】

そこで、本発明者等は、三価以上の金属元素化合物を外部架橋剤として使用することを検討した。たとえば、三価の金属陽イオンとして代表的なアルミニウム塩は、シュルツァーハーデイの法則に従い、極めて強い凝固能を有する。しかし、アルミニウム化合物のみを外部凝固剤として浸漬製品を製造しようとする、0.03から0.04 mmという極めて薄いフィルムしか生成しない。ところが、成形型の上にまずアルミニウム化合物の外部架橋剤層を形成し、更にその上に通常使用される一価または二価の多価金属塩の凝固剤層を形成してラテックス溶液

に浸漬すると、通常の厚さの浸漬フィルムが生成し、しかも、最内層にアルミニウム化合物架橋層が生成することを発見した。更に驚くべきことに、アルミニウム化合物が架橋した浸漬フィルムの内表面は、非粘着性で、内表面を相互に密着して湿潤状態で加熱しても、全く接着しないことを見いだした。

【0011】

一方、アルミニウム化合物の外部架橋剤層を一価または二価の多価金属塩の外部凝固剤層の上に形成してからラテックス溶液に浸漬すると、薄いフィルムしか形成しない。

【0012】

ところが、一価または二価の金属塩及びアルミニウム化合物の混合物からなる外部凝固剤層であり且つ外部架橋剤層を形成してラテックス溶液に浸漬すると、驚くべきことに通常の厚さのフィルムを形成し、その内表面は非粘着性であった。

【0013】

次に、浸漬フィルムの外表面の非粘着性について検討した。成型型に外部凝固剤層を形成してラテックス溶液に浸漬して成形したフィルムを更にアルミニウム化合物溶液に常法通り浸漬し、しかる後加熱したところ、フィルム外表面にアルミニウム化合物架橋層が形成し、その外表面は非粘着性であった。また、浸漬製品を成型型から離型後、両表面をアルミニウム化合物溶液に浸漬し、しかる後加熱したところ、両表面とも非粘着性であった。

【0014】

以上の知見をもとに、三価以上の金属元素の各種化合物を用いてエマルジョン・ラテックス表面の架橋層形成反応を試験したところ、非粘着性表面を有するエマルジョン・ラテックス製品を製造できることを見いだした。

【0015】

即ち、本発明は、

(1) 製品の片面または両面に三価以上的一种又は二種以上の金属元素化合物のラテックス架橋層を有することを特徴とする非粘着性エマルジョン・ラテックス製品。

(2) 金属元素がアルミニウム、チタニウム、又はジルコニウムであることを特徴とする(1)記載の非粘着性エマルジョン・ラテックス製品。

(3) エマルジョンラテックスが、NBR、CR、SBR又はMBRであることを特徴とする(1)又は(2)記載の非粘着性エマルジョン・ラテックス製品。

(4) エマルジョン・ラテックスがカルボキシル基を有することを特徴とする(1)、(2)または(3)記載の非粘着性エマルジョン・ラテックス製品である。

【0016】

また、本発明は、

(5) 非粘着性ラテックス製品が浸漬製品であることを特徴とする(1)、(2)、(3)または(4)記載の非粘着性エマルジョン・ラテックス製品。

(6) (5)記載の浸漬製品が指サック、手袋、風船またはコンドームであることを特徴とする非粘着性エマルジョン・ラテックス製品。

である。

【0017】

更に、本発明は、

(7) 三価以上的一种又は二種以上の金属元素化合物溶液にエマルジョン・ラテックス製品の片面または両面を接触せしめ、該金属元素化合物をラテックス表面に架橋せしめることを特徴とする(1)、(2)、(3)、(4)、(5)または(6)記載の非粘着性エマルジョン・ラテックス製品の製造方法。

(8) 三価以上の金属元素化合物がアルミニウム化合物、チタニウム化合物、又はジルコニウム化合物であることを特徴とする(7)記載の非粘着性エマルジョン・ラテックス製品の製造方法。

である。

【0018】

また、更なる本発明は、

(9) 一価または二価の多価金属化合物外部凝固剤を使用するエマルジョン・ラテックス浸漬製品の製造方法において、前記多価金属化合物外部凝固剤に三価以上的一种又は二種以上の金属元素化合物外部架橋剤を混合・溶解して外部凝固剤

かつ外部架橋剤として使用することを特徴とする非粘着性エマルジョン・ラテックス浸漬製品の製造方法。

(10) 成型型に予め三価以上の金属元素化合物外部架橋剤を浸漬付着した後、さらに一価または二価の多価金属化合物外部凝固剤を浸漬付着し、しかる後、ラテックス中に浸漬することを特徴とする非粘着性エマルジョン・ラテックス浸漬製品の製造方法。

(11) 成型型に三価以上の一種又は二種以上の金属元素化合物外部架橋剤を浸漬付着してラテックス架橋膜を形成した後、更に一価又は二価の外部凝固液に浸漬し、しかる後、エマルジョン・ラテックス中に再度浸漬することを特徴とする非粘着性エマルジョン・ラテックス浸漬製品の製造方法。

(12) 三価以上の金属元素化合物がアルミニウム化合物、チタニウム化合物、又はジルコニウム化合物であることを特徴とする(9)、(10)または(11)記載の非粘着性エマルジョン・ラテックス浸漬製品の製造方法。

(13) 三価以上の一種又は二種以上の金属元素の水またはアルコール難溶性または不溶性化合物を担体とし、一価又は二価の多価金属化合物外部凝固剤を成型型に浸漬付着し、しかる後、ラテックス中に浸漬することを特徴とする非粘着性エマルジョン・ラテックス浸漬製品の製造方法。

(14) 三価以上の一種又は二種以上の金属元素の水またはアルコール難溶性または不溶性化合物が該金属元素の酸化物、水酸化物、または金属酸塩であることを特徴とする(13)記載の非粘着性エマルジョン・ラテックス浸漬製品の製造方法。

(15) 三価以上の金属元素がアルミニウム、チタニウム、又はジルコニウムであることを特徴とする(13)または(14)記載の非粘着性エマルジョン・ラテックス浸漬製品の製造方法。

である。

【0019】

また、本発明は、

(16) (6)記載の指サックが成型型から離型前に機械的に口元から巻き上げられた形状であることを特徴とする非粘着性指サック。

(17) 指サックが口巻きを有することを特徴とする(6)又は(16)記載の非粘着性指サック。

(18) 浸漬の際、上部に粘着部分を設け、しかる後巻き上げることを特徴とする(17)記載の口巻きを有する非粘着性指サックの製造方法。

である。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0021】

本発明に係るエマルジョン・ラテックス製品は、製品の片面または両面に三価以上の金属元素化合物のラテックス架橋層を有し、本質的に非粘着性である。

【0022】

粘着防止が必要とされるラテックス製品としては、たとえば風船、手袋、指サック、コンドームなどの浸漬製品、ゴム糸、ゴム管、などの押出し製品、気球、玩具などの注型製品、ゴムシート、ホース、引布などの全ゴム製品やゴム表面を有する製品などであって、特に限定されるものではない。

【0023】

対象となるエマルジョン・ラテックスの種類も、特に限定されるものではないが、NBR, SBR, CR, MBRなどが好適である。更に、三価以上の金属元素化合物による架橋反応の容易さを考慮すると、分子内にカルボキシル基を有する前記ラテックスのカルボキシル変成物が好ましい。

【0024】

本発明で使用する外部凝固剤としては、通常使用される外部凝固剤の何れでも使用することが出来る。通常一価又は二価の多価金属塩が常用されるが、一価の塩にはアンモニウム塩が含まれる。ここで、外部凝固剤とは、ラテックスに直接配合されず、主に型に付着させ、凝着浸漬法などに使用されるものを言う。

【0025】

本発明で使用する金属元素は、三価以上の原子価を持つものであればいずれでもよいが、化合物の安全性、変色等の副作用を十分に考慮する必要がある。

【0026】

たとえば、本発明で外部架橋剤として使用することができる三価以上の金属元素化合物を例示すれば、水またはアルコールに可溶なものと、難溶または不溶なものがあり、可溶性の三価の金属元素化合物としては、アルミニウム塩、第二鉄塩、クロム塩、トリウム塩などがあるが、実用上、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、酢酸アルミニウムなどのアルミニウム塩が好適である。

【0027】

金属が両性元素である場合には、金属酸塩も使用可能であり、アルミン酸ナトリウムがその代表例である。観察によると、アルミン酸ナトリウムは成膜したラテックス表面で水酸化アルミニウムに転換し、しかる後架橋するものと考えられる。

水又はアルコール難溶性または不溶性金属元素化合物には、酸化物、水酸化物、金属酸のアルカリ土金属塩などがある。水酸化アルミニウム、アルミン酸カルシウムまたはマグネシウムが代表例であるが、アルミニウム化合物にはアルミノ・シリケート等多様な物質群があり、これらも本発明に含まれる。なお、通常の結晶性水酸化アルミニウムは架橋反応には関与し難いが、いわゆる無定形水酸化アルミニウムをボール・ミルで分散し、比表面積を大きくしたものは、架橋反応に関与し、成膜したラテックス表面に吸収される。また、アルミン酸カルシウム、アルミン酸マグネシウムも同様にラテックス表面に吸収される。

尚、ここで外部架橋剤とは、エマルジョン・ラテックスに直接配合されず、エマルジョン・ラテックス表面、又はラテックス・フィルム表面に接触してラテックスを架橋する架橋剤を云う。

【0028】

本発明で使用する四価の金属元素化合物としては、硝酸ジルコニール、炭酸ジルコニール・アンモニウム、炭酸ジルコニールW、炭酸アンモンオキシ塩化ジルコニールなどのジルコニウム化合物、乳酸チタニウム、無水マレイン酸チタニウム、シュウ酸チタニウムなどのチタニウム化合物がある。

【0029】

本発明の金属元素には、珪素が含まれる。珪素化合物としては、珪弗化マグネシウム、珪弗化ナトリウム、珪弗化カリウム等がある。

【0030】

また、本発明で使用する三価以上の金属元素の化合物には、有機化合物も含まれる。カルボン酸塩がその代表例であり、前述の酢酸アルミニウム、酢酸ジルコニル、乳酸チタニウム、無水マレイン酸チタニウム、シュウ酸チタニウム、ラク酸チタニウムなどがあるが、特にカルボン酸塩に限定されるものではない。

【0031】

外部架橋剤の処理濃度は、ラテックスの種類、反応に預かる官応基の量、乳化剤、分散剤の種類及び量、架橋剤の種類、処理方法、成形型の架橋剤担持能等により変動するが、金属元素の酸化物換算で0.1%から5%の範囲が好適である。外部凝固剤に配合して使用する場合には、0.1%から0.5%の範囲で十分効果を発揮するが、形成したラテックス・フィルムに作用させる場合、及び外部架橋剤層の上に外部凝固剤層を設ける場合には、0.5%から5%の濃度が好ましい。

【0032】

外部凝固剤に配合して使用する場合には、ラテックスの一価陽イオン、通常アンモニウム・イオン又はカリウム・イオン、ナトリウム・イオンを置換して架橋するのに対し、それ以外の場合には、凝固剤として使用されて、ラテックスと結合している二価の陽イオン、通常カルシウム・イオンと置換して架橋する必要があるためと考えられる。

【0033】

本発明の非粘着性エマルジョン・ラテックス製品の製造方法は各種あり、特に限定されない。

製品が既に成膜されている場合には、製品の片面又は両面を三価以上の金属元素化合物架橋剤溶液と接触せしめ、該金属元素化合物をラテックスに架橋させることが出来る。架橋剤の種類によっては、反応はきわめて迅速であって、製品を取り出すと、既にラテックス・フィルム表面は粘着性を失っている場合があるが、製品を取り出してから加熱を要する場合もある。いずれにしても、架橋反応を完

全に進行するために、加熱処理をすることが望ましい。

【0034】

浸漬製品の場合には、成型型に一種又は二種以上の三価以上の金属元素化合物の外部架橋剤と通常の外部凝固剤を付着させてからエマルジョンラテックスに接触させ、ラテックスの凝固と架橋を同時に行うことが出来る。

成型型への架橋剤の付着方法には四通りある。第一の方法は、一価又は二価の多価金属塩からなる通常の外部凝固剤と本発明の三価以上の一種又は二種以上の金属元素化合物の外部架橋剤を混合溶解し、成型型に付着する方法である。第二の方法は、本発明の外部架橋剤を成型型に付着した後、その層の上に通常の外部凝固剤を付着する方法である。

第三の方法は、固形の本発明の一種又は二種以上の外部架橋剤を担体として使用し、通常の外部凝固剤液に該架橋剤を懸濁し、しかる後付着する方法である。この方法は、完全にはノン・パウダーとは言えないが、外部架橋剤がラテックスと反応して吸収されるため、完成製品の表面には粉が認められない程度にまで少なくすることは出来る。

かかる成型型をエマルジョン・ラテックス液に浸漬すると、型に接する内表面が非粘着性である成型品が得られる。

第四の方法は、三価以上の金属元素化合物を外部凝固剤として使用して薄いラテックス架橋膜を形成し、その上に更に一価又は二価の金属元素化合物からなる外部凝固剤を付着して、再度ラテックス液に浸漬する方法である。この方法でも内表面を非粘着性にすることは可能であるが、製品が層間剥離する心配がある。

又、外表面は、前段落で記載した方法で非粘着性にすることが出来る。

尚、注型製品の場合には、型の内面に本発明の外部架橋剤のみを付着して使用することが出来る。

【0035】

以上のように、本発明を利用すると、片面又は両面が非粘着性のラテックス製品を容易に製造することが出来る。かかるラテックス製品の表面は、製造中も製造後も加熱下互いの表面が接触しても接着しない。従って、かかる性質を利用すると、今までに存在しなかった製品を製造することが出来る。

【0036】

その一つとして、成型型から離型前に機械的に口元から巻き上げられた形状である非粘着性指サックがある。口元から巻き上げられた指サックは今までも存在し、指への装着が容易であることからその有用性が認められている。しかし、ラテックス製品である指サックの両表面は本質的に粘着性であり、巻き上げ製品を製造するためには、粉打ちまたは後塩素化等の処理によって指サックを予め非粘着性にし、しかる後、人手によって指サックを巻き上げていた。このため、製品のクリーン度を高度に維持することが出来ず、精密加工製品を生産する職場で使用する事が困難であった。ところが、本発明によると、成型ラテックスの両表面とも非粘着性にすることが出来るため、成型型の上で機械的に指サックを巻き上げることが出来、製品のクリーン度を高度に維持することが出来る。近年、厚い指サックを装着すると疲れやすい為、薄い指サックが要望されているが、薄くなると指サックの装着がますます困難になるため、薄く、ノン・パウダーで、非粘着性のクリーンな巻き上げ指サックが切望されている。

【0037】

また、指サックの両表面が非粘着性であることを利用すると、口巻きを有する指サックを簡単に製造することができる。即ち、指サック製造の際、指サック上部に三価以上の金属化合物架橋層を設けずに粘着性のままにしておき、そのまま全体を巻き上げ、その後巻き戻すと、粘着性の部分は口巻きとして残る。従来、口巻きは、まず指サック上部のみを巻き上げて口巻きとし、その後、別工程で指サックを離型する必要があった。口巻きは、指サックの装着及び脱着を容易にするので、フラット製品では要望が高い。

【0038】

尚、前段の巻き上げ指サックにも同様の方法で口巻きを設けることができる。

【0039】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。尚、実施例に示す%及び部数は、特に示す場合を除き、重量パーセント及び重量部数である。また、以下の実施例においては、実験の容

易さ、効果の確認の容易さの観点から、特に示さない限り、浸漬法によりラテックス・フィルムを作成し、各種試験に供したが、本発明は浸漬製品に限定されるものではない。

(ラテックス・フィルムの作成)

指サックに使用する試験管状のガラス成型型を用い、エマルジョン・ラテックス・フィルムを作成した。溶液状の外部凝固剤及び外部架橋剤を使用する場合には、砂播りの型を用いた。粉末状の外部架橋剤を用いる場合には、砂播りしていない透明な型を用いた。先ず、外部凝固液に成型型を浸漬し、外部凝固液を付着乾燥する。次に、その成型型をエマルジョン・ラテックス中に浸漬し、ラテックス・フィルムを形成し、その後、常法どおり、乾燥、溶出(リーチング)、加硫処理を行う。

フィルムの外表面を架橋処理する場合には、外部架橋剤溶液中に再度フィルムの付着した型を浸漬し、乾燥、溶出処理を行う。

尚、ラテックスとしては、特記しない限り、日本ゼオン社製カルボキシル変性NBR、NIPOL LX-551を用いたが、これに限定されるものではない。LX-551の特性を以下に示す。

固形分	45%
pH	8.5
粘度	85 mP・s
ゲル・含量	0%
T _g	-14℃
結合AN含量	37%

上記ラテックス100部に、加硫剤として微細亜鉛華2.5部を配合し、試験に供した。

(ラテックス・フィルムの粘着性試験)

ラテックス・フィルムの粘着性は、水分のある状態で加熱すると、最も強い。そこで、フィルム作成過程の溶出工程後、成型型の上でラテックス・フィルムを巻き上げ、そのまま型から外す。このサンプルを70℃の熱風乾燥器中に30分放置し、取り出して冷却後巻戻す。フィルムを巻き上げているために、膜は厚く、

試験中サンプルは常に湿潤状態にある。従って、フィルムの両表面が非粘着性であれば容易に巻戻せるが、粘着性であれば巻戻しが困難である。

【0040】

(比較例 1)

外部凝固液の調製

硝酸カルシウム・四水塩 150 g / 1000 g の水又はメタノール溶液を調製し、外部凝固剤とした。以下、凝固剤 1 と称する。

エマルジョン・ラテックス・フィルムの作成

砂播りガラス管を水性外部凝固液 1 に浸漬後、乾燥する。次に、外部凝固剤の付着したガラス管をラテックス液中に浸漬し、ラテックス・フィルムを作成する。成型型に付着したフィルムを 50℃ で 3 分間軽く乾燥し、更に 70℃ の温水中で 3 分間溶出処理(リーチング)をおこなう。その後、フィルムを型の上で巻き上げて、型から外す。フィルムは巻戻し、熱風乾燥器中で 120℃、30 分間加硫処理を行い、強度試験用サンプルとする。

なお、粘着性試験には、巻き上げて型から外したサンプルをそのまま試験に供した。フィルムの強度及び粘着性試験結果を表 1 に示す。

粘着性試験後のサンプルは、巻戻すことが出来なかった。

【0041】

(実施例 1)

比較例 1 で形成したフィルムを溶出処理後、離型、巻戻し、アルミナとして 2.5% の外部架橋剤ポリ塩化アルミニウム水溶液に浸漬し、直ちに取出す。このとき既にフィルム表面は粘着性を失い、サラッとした感触を与える。このフィルムを 70℃、3 分間乾燥し、更に、70℃、3 分間温水で溶出処理を行い、比較例 1 と同様加硫処理を行った。フィルムの強度試験結果を表 1 に示す。尚、粘着性試験のために、溶出処理したフィルムを再度型に嵌め、フィルムを巻き上げて試験用サンプルとした。粘着性試験後のサンプルは、容易に巻戻すことが出来た。

(実施例 2)

成型型に先ず実施例 1 で使用したアルミナとして 2.5% の外部架橋剤ポリ塩化

アルミニウム溶液を浸漬・付着後乾燥し、次にメタノール性外部凝固液 1 を浸漬・付着し、乾燥した。この成型型をラテックス液に浸漬し、フィルムを形成した後、50℃、3 分間乾燥し、更に 50℃、3 分間温水で溶出処理を行った。その後、フィルム外表面の粘着性を防止するために、再度実施例 1 で使用したポリ塩化アルミニウム水溶液に浸漬し、以後溶出処理、加硫処理を行った。フィルムの強度試験結果を表 1 に示す。

粘着性試験後のサンプルは、容易に巻戻すことが出来た。これは、成型型に接するフィルム内表面が非粘着性になったことを示している。又、外表面は、実施例 1 と同様、非粘着性である。

(実施例 3)

成型型に付着するポリ塩化アルミニウム及び成形フィルムを浸漬するポリ塩化アルミニウムの代わりに、アルミナとして 2.5% の酢酸アルミニウムを使用した以外は、実施例 2 と同様にしてラテックス・フィルムを作成した。フィルムの強度試験結果を表 1 に示す。粘着性試験で巻き上げたフィルムは、容易に巻き戻すことが出来た。

【0042】

(実施例 4)

アルミナとして 0.2% の硝酸アルミニウム及び硝酸カルシウム・四水塩 150 g / 1000 g の硝酸カルシウム四水塩のメタノール溶液を外部凝固液且つ外部架橋液として使用してフィルムを作成し、その後、実施例 2 と同様の操作により、フィルム外表面の粘着防止処理を行った。フィルムの膜厚は比較例 1 及び実施例 2 とほぼ同等であった。フィルムの強度試験結果を表 1 に示す。この場合も、実施例 2 と同様、粘着性試験後のサンプルは容易に巻き戻すことが出来た。。

【0043】

(比較例 2)

実施例 1 で使用した外部架橋剤ポリ塩化アルミニウム溶液に成型型を浸漬し、比較例 1 と同様にしてフィルムを形成した。しかし、フィルムの厚さは 0.03 mm に過ぎず、ポリ塩化アルミニウムは外部凝固剤としては不適であることが判明した。尚、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、酢酸アルミニウム等各種のア

ルミニウム化合物で同様の試験を行ったが、結果は同じであった。

(比較例 3)

実施例 2 の外部架橋剤と外部凝固剤の付着順序を逆転し、ポリ塩化アルミニウム層が外側になるようにして、浸漬処理をしたところ、比較例 2 と同様、フィルムの厚さは 0. 0 4 m m に過ぎず、本処方は、外部凝固剤処方としては不適であった。

【0 0 4 4】

(参考例 1)

エマルジョン・ラテックス中に微細亜鉛華を添加しない以外は実施例 3 と同様にして、ラテックス・フィルムを作成した。実施例 3 と同様、作成したフィルムは通常の厚さを有し、フィルム両表面とも非粘着性であった。一方、生成フィルム強度は極端に低かった(表 1)。この事実は、アルミニウム架橋層が両表面とも極めて薄いため、フィルム強度に寄与していないためと解釈できる。

(比較例 4)

ポリ塩化アルミニウムの代わりに、酸化亜鉛として 5 % の硝酸亜鉛水溶液を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてラテックス・フィルムを作成した。フィルムは粘着性で、粘着性試験の結果巻き戻すことができなかった。亜鉛は、二価であるため、フィルムを非粘着性にするには不十分である。 フィルムの強度試験結果を表 1 に示す。

【0 0 4 5】

(実施例 5)

アルミン酸ナトリウム水溶液と硝酸カルシウム水溶液を混合してアルミン酸カルシウムを生成した後、アルミン酸カルシウム 2 0 g / 1 0 0 0 g (無水物として計算)、硝酸カルシウム・四水塩 1 5 0 g / 1 0 0 0 g となうように水・メタノール 1 : 1 溶液を調製した。透明ガラス成形型を該外部凝固液に浸漬し、型の上にアルミン酸カルシウムを担体として凝固層を形成し、以後、実施例 2 と同様にしてラテックス・フィルムを作成した。

成形型の上には、薄くアルミン酸カルシウムが残るが、加硫後のフィルム内表面

を観察すると、殆どアルミン酸カルシウムの形状を認めない。また、粘着性試験後のサンプルは、巻戻すことが出来た。フィルムの強度試験結果を表 1 に示す。尚、エマルジョン・ラテックス溶液中に浸漬してフィルムが生成した直後、成型を激しく振ると、フィルムが崩壊するが、崩壊した層の下に極めて薄いアルミニウム処理層が認められた。本事実と参考例 1 とを考慮すれば、アルミニウム処理層が表層の極めて薄い層であることが理解できる。

(実施例 6)

富田製薬社製乾燥水酸化アルミニウム・ゲルをボール・ミルで 24 時間分散し、その後、水とメタノールを添加して水酸化アルミニウム 20 g / 1000 g (無水物として計算)、硝酸カルシウム・四水塩 150 g / 1000 g の水、メタノール 1 : 1 懸濁液を調製し、以後、実施例 5 と同様にしてラテックス・フィルムを形成した。強度試験結果を表 1 に示す。実施例 4 と同様巻き上げたフィルムは、容易に巻き戻すことが出来た。

尚、フィルムの加熱の過程で、水酸化アルミニウムがラテックス・フィルムに吸収されることが観察される。

(比較例 5)

軽質炭酸カルシウム 100 g / 1000 g、ベントナイト 50 g / 1000 g、硝酸カルシウム 150 g / 1000 g の水、メタノール 1 : 1 懸濁液を調製し、以後、実施例 5 と同様にして、ラテックス・フィルムを作成した。

巻き上げたラテックス・フィルムは、加熱前でも既に巻き戻すことが出来なかった。尚、強度試験用サンプルは、打ち粉としてタルクを付けて調製した。

(比較例 6)

ラテックス 100 部に対し、実施例 6 で使用した水酸化アルミニウム 1 部 (無水物として計算) を添加した以外は、比較例 1 と同様にしてラテックスフィルムを作成した。巻き上げたフィルムは、巻き戻すことが出来なかった。

【0046】

(実施例 7)

アルミナとして 0.2 % の硝酸アルミニウム及び硝酸カルシウム・四水塩 150 g / 1000 g の水溶液を外部凝固剤及び外部架橋材として使用してラテック

ス・フィルムを作成した。その後、ZrO₂として1.5%の酢酸・ジルコニル水溶液にフィルム外表面を浸漬し、以後実施例2と同様にして溶出処理、加硫処理を行った。フィルムの強度試験結果を表1に示す。粘着試験後のサンプルは、容易に巻き戻すことができた。

(実施例8)

ZrO₂として0.2%の硝酸ジルコニル及び硝酸カルシウム・四水塩150g / 1000gの水溶液を外部凝固剤及び外部架橋剤として使用してラテックス・フィルムを作成した。その後、アルミナとして2.5%のポリ塩化アルミニウムの水溶液にフィルム外表面を浸漬し、以後、実施例2と同様にして溶出処理、加硫処理を行った。フィルムの強度試験結果を表1に示す。粘着性試験後のサンプルは、容易に巻き戻すことが出来た。

(実施例9)

酢酸ジルコニウムの代わりにTiO₂として1.5%の乳酸チタニウム水溶液を使用した以外は実施例7と同様にしてラテックス・フィルムを作成した。フィルムの強度試験結果を表1に示す。粘着性試験後のサンプルは、容易に巻き戻すことができた。

【0047】

(実施例10)

NBRの代わりに、カルボキシル変性SBR（日本ゼオン社製 SBR 2570X5）を使用した以外は実施例4と同様にしてラテックス・フィルムの粘着性試験を実施した。粘着性試験後のサンプルは容易に巻き戻すことができた。尚、SBRには酸化亜鉛を配合せずに実験を行った。

(実施例11)

NBRの代わりに、以下のカルボキシル変性CRラテックスを使用した以外は実施例5と同様にしてラテックス・フィルムを作成した。フィルムの強度試験結果を表1に示す。また、粘着性試験後のサンプルは容易に巻き戻すことが出来た。

【0048】

東ソー社製 カルボキシル変性CRラテックス

G F L - 2 8 0 6 0 部

L A - 5 0 2 4 0 部

(正同化学社製 亜鉛華 5 部 配合)

尚、配合ラテックスの p H は 8 . 9 、粘度は 3 7 . 8 m P s であった。

(比較例 7)

実施例 1 0 で使用したカルボキシル変性 C R ラテックスを硝酸カルシウムを外部凝固剤としてフィルムを形成した。しかし、形成したフィルムは粘着性が強く、成型型から離型することができなかった。本ラテックスは、接着剤としての用途がある。

【 0 0 4 9 】

(実施例 1 2)

実施例 2 から実施例 6 と同様にして、試作用指サック試験機でラテックス・フィルムを形成し、溶出処理後自動巻き上げ機により口元から巻き上げた指サックを作成し、成型型から離型した。巻き上げられた指サックを 7 0 ℃、1 2 0 分間乾燥し、製品とした。この指サックは、指に容易に装着することが出来た。尚、フィルム強度試験は、巻き上げたフィルムを直ちに巻戻し、7 0 ℃、6 0 分間乾燥し、試験に供した。

(実施例 1 3)

実施例 1 2 と同様にして、自動巻き上げ機により巻き上げた指サックを再度自動巻戻し機で巻戻し、この指サックを 9 0 ℃、5 分間乾燥した。乾燥後、再度自動巻き上げ機にかけ、離型後製品とした。本指サックの製造法は、製品の乾燥が容易であり、しかも二度巻き上げ操作をしているために、指サックの指への装着が極めて容易であり、実用性が高いと評価できる。尚、フィルムの強度試験は、上記 9 0 ℃、5 分間乾燥したフィルムを試験に供した。

(実施例 1 4)

実施例 1 2 及び実施例 1 3 と同様に自動巻き上げ機により巻き上げた指サックを作成したが、以下のように製造条件を変更した。即ち、ラテックス液中に成型型を凝固剤の付着した部分より 1 c m 深く浸漬した。更に外部架橋液を凝固剤の付着した部分よりも 2 m m 浅く浸漬した。これらの指サックを巻戻すと、非粘

着性の部分が口巻きとして残っている。巻き戻した指サックは口巻き付のストレー
ート状指サックとなり、巻き戻す前の指サックは、口巻き付き巻き上げ指サック
となった。

【 0 0 5 0 】

【 0 0 5 1 】

【表 1】

	フィルムの厚 さ mm	最大荷重の 応 力 k g f / cm 2	最大荷重の歪 み %	粘着性試験	備考
実施例 1	0. 1 1	3 9 0	6 8 0	巻戻し可	
実施例 2	0. 1 2	3 7 0	6 9 5	巻戻し可	
実施例 3	0. 1 2	3 7 0	6 8 0	巻戻し可	
実施例 4	0. 1 2	3 8 0	6 9 0	巻戻し可	
実施例 5	0. 1 3	4 8 0	7 9 0	巻戻し可	
実施例 6	0. 0 9	4 5 0	7 2 0	巻戻し可	
実施例 7	0. 1 1	2 9 0	7 0 0	巻戻し可	
実施例 8	0. 1 0	3 0 0	7 2 0	巻戻し可	
実施例 9	0. 1 1	3 1 0	6 8 0	巻戻し可	
実施例 1 1	0. 1 2	2 5 6	1 0 4 0	巻戻し可	
実施例 1 2	0. 1 2	3 4 0	7 3 2	巻戻し可	装着容易
実施例 1 3	0. 1 1	3 5 0	6 5 0	巻戻し可	装着極めて容 易
参考例 1	0. 0 9	3 0	6 4 0	巻戻し可	強度不足
比較例 1	0. 1 2	4 1 0	6 9 0	巻戻し不可	
比較例 2	0. 0 3	測定せず	測定せず	試験せず	フィルム厚さ 不足
比較例 3	0. 0 4	測定せず	測定せず	試験せず	フィルム厚さ 不足
比較例 5	0. 0 8	5 3 0	7 5 0	巻戻し不可	
比較例 6	0. 0 7	4 9 0	7 6 0	巻戻し不可	

【0 0 5 2】

【0 0 5 3】

【発明の効果】

本発明によれば、エマルジョン・ラテックス製品の片面又は両面に三価以上の金属元素化合物の架橋層を設けることにより、ノン・パウダー且つ非粘着性でクリーンなラテックス製品が得られる。又、製品が非粘着性であるため、製造工程を簡潔且つクリーンにすることが出来る。更に、指サック製造の場合には、ノン・パウダーで巻き上げ製品を製造することが出来る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非粘着性でクリーンなエマルジョン・ラテックス製品とその製造方法の提供を目的とする。

【解決手段】 エマルジョン・ラテックス・フィルムの片面又は両面に、三価以上の金属化合物の架橋層を設けることにより、非粘着性でクリーンなエマルジョン・ラテックス製品を製造する。さらに、口元から巻き上げたノン・パウダーで、クリーンな機械自動巻き上げ指サックを提供する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第149718号
受付番号	59900502096
書類名	特許願
担当官	坪 政光 8844
作成日	平成11年 8月10日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 5月28日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	592003946
【住所又は居所】	千葉県船橋市海神5丁目1番12号
【氏名又は名称】	株式会社鈴木ラテックス

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 2 0 0 3 9 4 6]

1. 変更年月日 1 9 9 2 年 1 月 7 日

[変更理由] 新規登録

住 所 千葉県船橋市海神 5 丁目 1 番 1 2 号

氏 名 株式会社鈴木ラテックス